

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-242674

(43)Date of publication of application : 27.09.1989

(51)Int.Cl.

C09D 11/10

C09D 11/10

(21)Application number : 63-071205

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1988

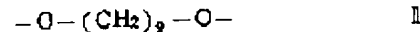
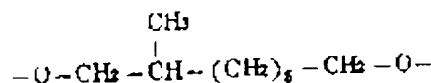
(72)Inventor : FUKUNISHI YOSHIHARU  
HIRAI KOJI

## (54) PRINTING INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form a printing ink composition excellent in oil resistance and alkali resistance and excellent in adhesiveness to, especially, a polypropylene film, by using a polyurethane resin prepared by using a specified polymer diol component as the principal binder.

CONSTITUTION: This printing ink composition comprises an organic solvent- soluble polyurethane resin obtained by reacting a polymer diol with an organic diisocyanate and a chain extender as the principal binder, wherein said polymer diol component is one containing a polymer diol (A) of a number-average MW of 500-4000, having units of formula I and/or formula II, a polyoxyalkylenediol (B) of a number-average MW of 300-5000 and/or an active hydrogen group- containing diene polymer (C) of a number-average MW of 300-5000 in an A to (B+C) weight ratio of 90/10-30/70.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-242674

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月27日

C 09 D 11/10

1 1 0  
P T U

A-7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 印刷インキ用組成物

⑯ 特 願 昭63-71205

⑰ 出 願 昭63(1988)3月24日

⑱ 発 明 者 福 西 義 晴 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 平 井 広 治 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

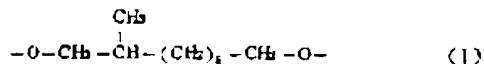
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

印刷インキ用組成物

## 2. 特許請求の範囲

高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび  
 触媒を反応させて得られる有機化合物に可溶な  
 ポリウレタン樹脂を主たるバインダー成分とする  
 印刷インキ組成物において該ポリウレタン樹脂の  
 高分子ジオール成分が下記の単位(I)および/あ  
 るいは(II)を有する数平均分子値が500~4000  
 である高分子ジオール(A)と



数平均分子値が300~5000 のポリオキシアルキ  
 レンジオール(B)および/あるいは数平均分子値  
 が300~5000 の活性水素基含有ジエーテル系化合物  
 (C)とを重量比で $A/(B+C)=90/10 \sim 30/70$   
 の割合で含有することを特徴とする印刷インキ用  
 組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は印刷インキ用組成物に関するものであ  
 る。さらに詳しくは耐オイル性及び耐粘着性に優  
 れ、且つポリエステル、ナイロン、ポリプロピレ  
 ン等の各種プラスチックフィルムに対して非常に  
 優れた接着性を有する印刷インキ用組成物に関  
 する。

(従来の技術)

一般にポリエステル系ポリウレタンはポリエー  
 テル系ポリウレタンに比べ各種被覆体に対する接  
 着性が優れている。しかしながら従来のポリエス  
 テル系ポリウレタンはその組成によつて特定のフ  
 イルム、例えばナイロンやポリエステル等には優  
 れた接着性を示すが他種のフィルム、例えばポリ  
 プロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンに  
 は接着性不足となり、フィルムの種類によりイン  
 キ用ビヒクルを選択する煩雑さがあり工業上の不  
 利がある。

さらにポリエステルフィルムやナイロンフィル

特開平 1-242674 (2)

ふは食品包圍後にオイル殺菌、レトルト殺菌工程を經由する食品の包圍材料として用いられる事が多く、これらに用いられる印刷インキ用ビヒクルも当然耐オイル性、耐レトルト性、耐油性、耐アルカリ性が要求されるがこれらの要求をすべて満足できる印刷インキ組成物は無く、よりラミネート強度の向上した高性能のインキが要望されている。

既述のごとく、使用フィルムの種類によりインキを適宜選択して使用している現状にあり、印刷インキメーカーはもちろん印刷会社においてもこれらインキの品質管理、在庫管理等、煩雑化を余儀なくされているのが実情である。

( 衆明が解決しようとする課題 )

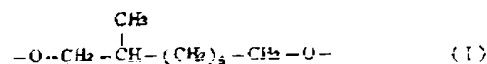
本発明の目的は、透明樹脂として、耐油性、耐レトルト性及び耐熱性に優れ、且つポリプロピレン、ポリエステル、およびナイロンフィルムなどのいずれのフィルムに対しても優れた接着性を有し、特にポリプロピレンフィルムに対して優れた接着性を有し、かつ、耐油性、耐アルカリ性に優

れた印刷インキ組成物を提供することである。

本発明の他の目的はレトルト食品等の包装用として好適な印刷インキ組成物を提供することである。

( 課題を解決するための手段 )

本発明によれば上記目的は高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび顔料長期を反応させて得られる有機溶剤に可溶性ポリウレタン樹脂を主たるバインダー成分とする印刷インキ組成物において該ポリウレタン樹脂の高分子ジオール成分が下記単位(I)および/あるいは(II)を有する低平均分子量が500~4000である高分子ジオール(A)と



数平均分子量が 300~5000 のポリオキシアルキレンジオール (B) および／あるいは数平均分子量が 300~5000 の活性水素基含有ジエン系重合体 (C) とを重量比で  $A/(B+C) = 90/10 \sim 30/70$

の割合で含有することを特徴とする印刷インキ用組成物を用いたことにより達成される。

本発明で使用される数平均分子量500~4000の高分子ジオール(A)がポリエステルジオールの場合2-メチル-1,8-オクタジオールおよび/あるいは1,9-ノナンジオールの他に1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の2官能以上のジオールを少量含んでいてもなんらさしつかえないが、これら他のジオールは、ジオール成分中50モル未満で使用されることが好ましい。

上記ポリエステルジオールを製造するために使用  
いられるジカルボン酸成分としては炭素数が4〜  
16の脂肪族、脂環族あるいは芳香族ジカルボン  
酸が好ましい。

脂肪族シカルボン酸の例としてはアマル酸、  
アデロン酸、ピコリン酸、スベリン酸、アゼラチ  
ン酸、セバチン酸等があげられ、脂肪族シカルボ

ン酸としてはシクロヘキサンジカルボン酸等が、また芳香族ジカルボン酸の例としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

本特明で使用するポリエステルジオーールの製造方法にはとくに制限がなく公知のポリエステル重合手段が適用できる。すなわちジオール重合物およびジカルボン酸を所望割合で仕込みエステル化あるいはエステル交換を行ない、かつこのようにして得られた反応生成物を重縮合触媒の存在下に高真空下でさらに底縮合反応させることにより所望の分子量のポリエステルジオーールを製造することが出来る。

また本発明で用いられる高分子ジオールがポリカーボネートジオールの場合 2-メチル-1,8-オクタジオール、および／あるいは 1,9-ノナンジオールの他に、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,10-デカンジオール等のジオールやトリメチロールプロパン、グリセリン等の 2 官能以上のポリオールを少量含



## 特開平1-242674(4)

7より少ないと耐ボイル性、耐レトルト性が低下すると同時にポリエステルフィルムやナイロンフィルムに対する接着性も低下する。

本発明で用いられる有機ポリイソシアナートとしては、例えばジフェニルメタンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナートや、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキサンジイソシアナート、水酸化キシレンジイソシアナート等の脂肪族または脂環族ジイソシアナートが挙げられる。ポリイソシアナートは単独で用いても、また混合して用いてもよい。耐ボイル性、耐粘着性、接着性、耐性を考慮すると、脂肪族あるいは脂環族ジイソシアナート、中でも特にイソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘ

キシルメタンジイソシアナート等の脂環族ジイソシアナートが好ましい。

またポリウレタンの合成において、2鎖以上の活性水素原子を有する低分子化合物が通常鎖伸長剤として使用されているが、本発明においてもこれらの活性水素原子化合物を使用することができ、これら活性水素原子含有化合物の代表例として、例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テトラレート、キシレンジリコール等のジオール類や、水、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等が挙げられ、これら化合物は単独で、あるいは混合して用いてもよい。さらに必要により、一価の低分子アルコール、低

分子アミンなどを硬化剤として用いることもできる。

ポリウレタンを得るための操作方法に関しては公知のウレタン化反応の技術が用いられる。たとえばポリオールと活性水素原子を有する低分子化合物とを混合し酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等の溶媒中でポリイソシアナート化合物を加えて反応させるか、あるいは予めポリオールとポリイソシアナートを例えば60〜120℃の温度で反応させて末端イソシアナートのプレポリマーとし、これに上記の解離を添加し溶解したのち、上記の低分子化合物で鎖伸長してポリウレタンを得る方法等が採用されるが、この場合より一価の低分子アルコール、低分子アミン等を硬化剤として適用し分子量の調節等を行なってもよい。

この様にして得られるポリウレタンの分子重量は5000〜70000の範囲のものが好ましい。より好ましくは8000〜50000の範囲である。は平均分子量が5000以下であると印刷物の表面

強度、非粘着性、耐水性、耐油性等の性能が劣悪となり、一方70000より大きい場合には、ポリウレタンの有機溶媒溶液の粘度が高く、印刷インキビヒクルとしての取り扱いに支障をきたし、かつ流動性阻が大きく低下する。

さらに本発明の印刷インキ組成物において重要なことは上記ポリウレタン組成中に、顔料等の着色剤、増粘剤、必要に応じてインキ離脱性改良および表面皮膜の改善等のための界面活性剤、その他の添加剤を適宜配合し、ボールミル、アトマイザー、サンドミルなどの通常のインキ製造設備を用いて混練することによって印刷インキを製造することができる。

この様にして得られた印刷インキはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン等のフィルムに対して優れた粘着性を示し、印刷面の表面強度、非粘着性、耐水性、耐ボイル性、耐レトルト性、耐油性、耐酸性、耐アルカリ性等の諸性質が優れ、更にポリイソシアナート系硬化剤を用いた二液型インキに比べ耐ボイル性、

## 特開平1-242674(5)

耐レトリット性、耐熱性、耐油性等、耐久性がさらに向上する。

二液型インキで使用されるポリイソシアナート系硬化剤としては例えばトリメチロールプロパン1モルと1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナート3モルから合成されるトリイソシアナート類等が好適である。この様に本発明の印刷インキ組成物は一液型としても二液型としても使用でき、両者とも接着性能及び耐ボイル性、耐レトリット性等が従来のものに比べて優れており有用である。さらに本発明の印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エステル系ポリマー等のポリマーを混合することはさしつかえない。

(実施例)

次に、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるもの

ではない。実施例および比較例中の部は、特記しないかぎり重量部を換わす。

用いた化合物は略号を用いて示したが略号と化合物の関係は以下の通りである。

略 号	化 合 物
2-MOD	2-メチル-1,8-オクタンジオール
1,9-ND	1,9-ノナンジオール
AD	アジピン酸
AZ	アゼライン酸
IPA	イソフタル酸
PCL2000	ポリカプロラクトンジオール(分子量2000)
PTG2000	ポリテトラメタレンジオール(分子量2000)
PPG2000	ポリプロピレンジオール(分子量2000)
NISSO-PB-GI-2000	日本曹達製水添物加型ポリブタジエン(分子量2000)
IPDI	イソホロンジイソシアナート
IPDA	イソホロンジアミン
HMDI	ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート

(ポリエステルジオールの合成)

1.2反応器を窒素置換後、アジピン酸146g、2-メチル-1,8-オクタンジオール100g、1,9-ノナンジオール100gを仕込み、150℃から210℃に1時間かけて昇温しながら、生成した水を留出させた。約35gの水が留出後、テトライソプロピルチタネート60gを加え、150mmHg～100mmHgに減圧しながら、なお生成してくる水を留出させた。約1gの水が留出し酸価が0.3 KOH mg/gに低下後、0.5mmHgに減圧して過剰のグリコール10.5gを留去させた。その結果、水酸基価56 KOH mg/g、酸価0.20 KOH mg/g、数平均分子量約2000の両末端水酸基のポリエステルを得た(ポリエステルジオールAと略す)。

同様な処方で表1に示すポリエステルジオールを合成した(B～G)。

(ポリカーボネートジオールの合成)

窒素気流下、2-メチル-1,8-オクタンジオール870g、1,9-ノナンジオール870gおよびジフェニルカーボネート2,140gよりなる混合物

を加熱し、190℃で反応系よりフェノールを留去した。温度を徐々に210℃～220℃に上げ、フェノールをほとんど留去させたあと真空にし、6～10mmHgの真空下210～220℃で残りのフェノールを完全に留去した。その結果、水酸基価56のペースト状物質が得られた。数平均分子量は約2000であった(ポリカーボネートジオールH)。

同様な処方で表2に示すポリカーボネートジオールを合成した(I、J)。

以下余白

特開平1-242674(6)

表 1

ポリエス テル ジ オ ール	ジ オ ール 部 分 (内は共重合モル比)	ジ オ ール 部 分 (モル比)	水 解 基 価 (KOH/g)	分 子 量
A	2-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	AD	56.0	2004
B	2-MOD(0.3), 1,9-ND(0.7)	AD	55.1	2036
C	2-MOD(0.7), 1,9-ND(0.3)	AZ	56.3	1993
D	1,9-ND(1.0)	IPA/AD*	56.0	2004
E	PCL(4H本イソブチラートF)	—	56.2	2000
F	1,4-BD(1.0)	AD	56.2	2000
G	1,6-HD(1.0)	AD	56.2	2000

\* IPA/AD=1/1(モル比)

表 2

ポリ ウ レ タ ン 部 分	ジ オ ール 部 分 (内は共重合モル比)	分 子 量
H	2-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	56.0
I	2-MOD(0.3), 1,9-ND(0.7)	55.3
J	1,6-HD	56.2

## 実施例 1

表 1 に示したポリエスチルジオール(A) 140部と分子量2000のポリテトラメチレングリコール60部とイソホロンジイソシアナート44.4部を混合機と減圧計のついた丸底フラスコに仕込み均一に混合後、100℃で4時間反応させて末端イソシアナート基をもつプレポリマーを得た。これにメチルエチルケトン390部投入し均一に溶解後、イソホロンジイソシアナート213部に溶解した触媒液を加えて触媒反応を行ない固形分濃度30%、粘度8p(25℃)のポリウレタン溶液を得た(ポリウレタンA)。このポリウレタンの数平均分子量は14500であつた。実施例2~7、比較例1~3

実施例1と同様の造法に従つて表 3 に示す組成でポリウレタン溶液を合成した。

以下空白

表 3

	原 料		使 用 量 (モル比)				ポリウレタン の 数平均分子量
	高分子ジオール (内は モル比)	有機ジイソ シアナート	触媒液剤	高 分 子 ジ オ ール	有機ジイソ シアナート	触媒液剤	
実施例1	ポリエステルジオールA PTG2000 (0.7) (0.3)	IPDI	IPDA	1.0	2.0	0.85	14500
2	ポリエステルジオールB PTG2000 (0.6) (0.4)	—	—	—	—	0.83	13800
3	ポリエステルジオールC PPG2000 (0.8) (0.2)	—	—	—	—	0.84	14600
4	ポリエステルジオールD NINSO-PM-G1-2000 (0.7) (0.3)	HumDI	—	—	—	0.92	15200
5	ポリエステルジオールE PTG2000 (0.5) (0.5)	—	—	—	—	0.82	12800
6	ポリカーボネートジオールH PTG2000 (0.7) (0.3)	IPDI	—	—	—	0.83	14400
7	ポリカーボネートジオールI PTG2000 (0.8) (0.2)	—	—	—	—	0.86	14200
比較例1	ポリエステルジオールE (1.0)	—	—	—	—	0.83	14500
2	ポリエステルジオールF (1.0)	—	—	—	—	0.82	13200
3	ポリエステルジオールG (1.0)	—	—	—	—	0.85	14600

特開平1-242674(7)

## (印刷インキの調製方法)

ポリウレタン樹脂(粘度30%)	100部
硬化剤(石原産業タイプR-550)	75部
酢酸エタール	50部
イソプロパノール	50部

上記原料を小型ボールミルに入れて24時間混練し印刷インキを得た。これらの印刷インキをグラビア印刷機でナイロンフィルム及びポリエスチルフィルムに印刷した。50℃で20時間乾燥を行なった。

次に得られた印刷物について次の様な試験を行ない結果を表4に示した。

## (1) 浸漬性

印刷面に粘着テープ(ニチバンセロテープ⑩4300)を貼りつけ、このセロテープを引きはがした時の印刷面の状態を観察し、次の様に判定した。

- 印刷面が全く粘着テープ側に取られないもの … ◎  
 印刷面の一部が粘着テープ側に取られるもの … ○  
 印刷面の全部が粘着テープ側に取られるもの … ×

## (2) 耐ブロッキング性

## (3) 耐油性

印刷物を大豆油の中に2日間浸漬し、その後の印刷面の表面状態を観察した。

- 印刷面が浸漬前と変わらず完全なもの … ◎  
 印刷面を強くすると塗膜が一部傷つくもの … ○

## (4) 耐アルカリ性

5% NaOH水溶液に印刷物を2日間浸漬し、その後の印刷物の表面状態を観察した。

- 印刷面が浸漬前と変わらず完全なもの … ◎  
 印刷面を強くすると一部塗膜が傷つくもの … ○  
 印刷面が一部はがれてしまうもの … △  
 印刷面が全部はがれてしまうもの … ×

以下余白

耐ブロッキング性は、各印刷物を印刷面が内側になる様に折りまげバイスで良く締めつけ40℃に保った空気浴中に一昼夜放置した試料を再び広げ、その時の抵抗を感覚的に判定し、全く抵抗の無かつたものを良、ごくわずかな抵抗を認めたものをやや良、明らかな抵抗を認めたものあるいは剥離困難な状態のものを不良と判定した。

## (5) 耐ギン性

100℃の沸騰水中に印刷物を60分浸漬し、その後の印刷物の表面状態を観察した。

- 印刷面が浸漬前と変わらず完全なもの … ◎  
 印刷面に少し変化があるもの … △  
 印刷面が全部はがれてしまうもの … ×

## (6) 耐レトリット性

12.5%の塩水中に印刷物を30分浸漬し、その後の印刷物の表面状態を観察した。

- 印刷面が浸漬前と変わらず完全なもの … ◎  
 印刷面が若干光沢を失なうもの … ○  
 印刷面を強くすると塗膜が傷つくもの … △  
 印刷面が全部はがれてしまうもの … ×

実施例	ポリプロピレンフィルム	ナイロンフィルム	ブロッキング性	耐ギン性	耐レトリット性	耐油性	耐アルカリ性	耐酸性	耐ブロッキング性
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	×	×	×	×	×	×	×	×	×



特開平1-242674(8)

(発明の効果)

本発明の印刷インキ組成物は通常の非吸水性樹脂材、特にポリプロピレンフィルムに対してすぐれた展着性を示し、さらに耐油性、耐レトルト性、耐油症、耐アルカリ性にも優れる。また耐熱性も良好である。

このことよりレトルト食品等の包装用の印刷インキバインダーとして非常に有用である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代 理 人 弁護士 本 多 敬